

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-340423

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl.

C01G 23/07

(21)Application number : 05-084948

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1993

(72)Inventor : HAYASHI HIROKATSU
MIKAMI NAOKI
TAGA GENJI

(30)Priority

Priority number : 05 82243 Priority date : 08.04.1993 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce titanium oxide having a high rutile content by a vapor phase method.

CONSTITUTION: When a gaseous mixture of titanium tetrachloride with hydrogen and oxygen is subjected to combustion in a vapor phase and the titanium tetrachloride is hydrolyzed to produce titanium oxide, a metal halide other than titanium tetrachloride is not practically used and the molar ratio of oxygen to titanium tetrachloride and that of oxygen to hydrogen in the gaseous mixture are regulated to 0.3-1.0 and 0.1-0.2, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3170094

[Date of registration] 16.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-340423

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 13 日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 1 G 23/07

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-84948

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 4 月 12 日

(31) 優先権主張番号 特願平5-82243

(32) 優先日 平 5 (1993) 4 月 8 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町 1 番 1 号

(72) 発明者 林 浩克

山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 三上 直樹

山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 多賀 玄治

山口県徳山市御影町 1 番 1 号 徳山曹達株式会社内

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 酸化チタンの製造方法

(57) 【要約】

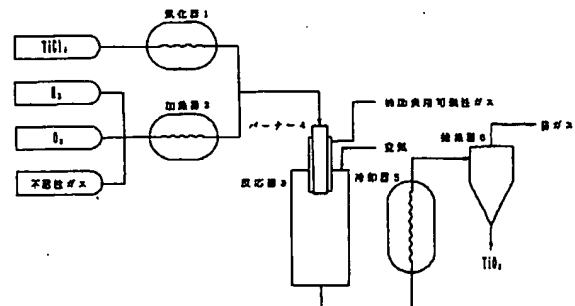
【目的】 気相法において、ルチル含有率の高い酸化チタンの製造方法を提供する。

【構成】 四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスを気相において燃焼させて四塩化チタンの加水分解により酸化チタンを製造する方法において、四塩化チタン以外の金属ハロゲン化物を実質的に使用せず、かつ混合ガス中の四塩化チタン、水素および酸素のモル比を、式

$0.3 \leq \text{酸素} / \text{四塩化チタン} \leq 1.0$

$0.1 \leq \text{酸素} / \text{水素} \leq 0.2$

で示す範囲とすることを特徴とする酸化チタンの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスを気相において燃焼させて四塩化チタンの加水分解により酸化チタンを製造する方法において、四塩化チタン以外の金属ハロゲン化物を実質的に使用せず、かつ混合ガス中の四塩化チタン、水素および酸素のモル比を、式

$$0.3 \leq \text{酸素} / \text{四塩化チタン} \leq 1.0$$

$$0.1 \leq \text{酸素} / \text{水素} \leq 0.2$$

に示す範囲とすることを特徴とする酸化チタンの製造方法。

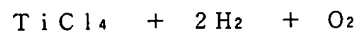
【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は酸化チタンの製造方法に関するものであって、より詳しくは、四塩化チタン以外の金属ハロゲン化物を実質的に使用せず、四塩化チタン、水素および酸素を特定の範囲のモル比で燃焼させて四塩化チタンの加水分解により、ルチル含有率の高い酸化チタン微粒子を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】気相における酸化チタンの製造方法とし *

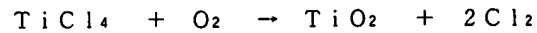


火炎加水分解法では、上記可燃性ガス、酸素および四塩化チタンの原料を、予め充分に混合した後燃焼バーナーに供給し燃焼させることも行われており、この場合、上記四塩化チタンの加水分解反応の反応速度が速いことも相まって、得られる酸化チタンの粒子径は、1次粒子径が0.1μm以下の微粒子状である。こうした微粒子状の酸化チタンは、樹脂や液中での分散性が高く極めて有用である。しかしながら、火炎加水分解法によっては、結晶型においてアナターゼ含有比率の高い（ルチル含有率の低い）酸化チタンしか得られないという問題があった。

【0004】酸化チタンは、工業的には樹脂、塗料、化粧品等に添加され、その優れた隠蔽力、耐候性および紫外線遮断効果を利用するものであるが、これらの効果はルチル晶型においてより有利に発現される。また近年、上述のような工業上の利用分野では、微粒子状の酸化チタンが要望され、このようなニーズに応え、微粒子状でかつルチル晶型の酸化チタンを製造する方法として、種々の気相法による製造の検討がなされている。

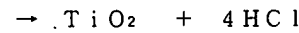
【0005】火炎加水分解による酸化チタンの製造法のうち特開昭48-8688号公報には、主バーナーの燃焼反応条件において、酸素/揮発性金属化合物および酸素/可燃性ガスの供給比が当量比以下の条件が提案されている。また、特公昭31-6307号公報、特公昭31-6308号公報および特公昭31-6309号公報記載の方法では、原料系に塩化アルミニウム等の揮発性アルミニウム化合物を酸化アルミニウム換算で0.01ないし10%添加することによって、ルチル含有率が90%以上の酸化チタンが得られている。さらに、塩素法

*ては、塩素法および火炎加水分解法が知られている。塩素法では、ルチル鉱石を塩素化して四塩化チタンを取り出し、これを精製した後、約1000℃に予熱し、一方、酸素も同温度に予熱し、各々を反応炉内に噴出させると、両者が拡散して混ざり合う過程で次式のような反応が進行して酸化チタンが得られる。



この反応は発熱反応であるため反応炉内の温度は1500℃程度になる。塩素法における、上記四塩化チタンと酸素とが拡散して混ざり合う過程で四塩化チタンの酸化反応が進行する反応形態では、生成する酸化チタンの1次粒子径は、通常、0.1μm以上の大きな粒子になる。

【0003】一方、火炎加水分解法は、燃焼して水を生成する可燃性ガスと酸素とを燃焼バーナーに供給して燃焼反応により火炎を形成させ、この火炎中に四塩化チタンを投入して加水分解することにより微粒子状酸化チタンを製造する方法である。可燃性ガスとして水素を使用した場合の反応式は、次のようである。



の改良として、特開平3-252315号公報には、四塩化チタンと酸素との気相反応において、反応系へ水素を添加し、水素の混合比率を変化させることによって酸化チタン中のルチル含有率を調節し、かつ水素濃度15ないし17容量%の条件にてルチル含有率99%以上の高純度酸化チタンを製造する方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭48-8688号公報に記載された製造法は、一つの管内に多数の管を配列した構造をもつ燃焼バーナーを使用し、これら多数の管に供給する金属化合物蒸気、可燃性ガス、酸素および不活性ガスの供給量を変えることによって、バーナーノズル口における反応ガスの流速分布を一定にすること、生成物の装置内各部への付着を防止すること、および火炎温度を調節することを企図した方法であって、多数の管に供給する反応ガスの供給モル比として酸素/揮発性金属化合物=0.21ないし0.42の条件例をいくつか挙げているものの、原料ガスである揮発性金属化合物として四塩化珪素を使用したシリカの製造に関する記述しかなく、原料ガスとして四塩化チタンを使用した酸化チタンの製造について具体的条件の記述はない。従って、得られた酸化チタンのルチル含有率についても当然論及していない。さらに、シリカの製造における上記多数の管へ供給する酸素/水素の供給モル比として酸素/水素=0.21ないし0.42の条件例を示すのみである。

【0007】また、特公昭31-6307号公報、特公昭31-6308号公報および特公昭31-6309号公報に記載された製造法においては、原料系に揮発性ア

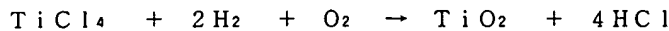
ルミニウム化合物を添加するため、生成する酸化チタン中に酸化アルミニウムが混入し、高純度の酸化チタンは得られていない。さらに、特開平3-252315号公報に記載された製造法は、ルチル含有比率99%以上の高純度酸化チタンを得る条件として15ないし17容量%の水素濃度を特定し、また、アナターゼを含む高純度酸化チタンの製造条件として水素濃度30容量%未満を指定しているものの、反応管に供給する酸素/四塩化チタンおよび酸素/水素の供給モル比としては、具体的には酸素/四塩化チタン=1.5、酸素/水素=1.7以上の条件例しか示されていない。しかも、塩素法の応用であるため、上記原料は、四塩化チタンおよび水素と酸素とが反応管に別々に供給され両者が拡散して混ざり合う過程で反応が進行しているため、得られる酸化チタンは、1次粒子径が0.3ないし0.6 μ mの大きい粒子である。

【0008】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、四塩化チタンを火炎中にて加水分解し酸化チタンを製造する方法、すなわち、火炎加水分解法において、ルチル含有率の高い酸化チタン微粒子を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行ってきた結果、四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスを各成分のモル比、酸素/四塩化チタン、および酸素/水素が当量比以下の特定の条件とし、これを燃焼することによって、生成する酸化チタンのルチル含有率が增大することを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスを気相において燃焼させて四塩化チタンの加水分解により酸化チタンを製造する*



生成した酸化チタンは、排ガスおよび必要に応じて反応器3へ別途導入した空気とともに冷却器5へ送られ、冷却された後、捕集器6にてガス成分と分離、回収される。四塩化チタンを蒸発させる気化器の温度は、通常、100ないし200℃、好ましくは、120ないし150℃である。また、水素、酸素および場合によっては不活性ガスを含む混合ガスを予熱する加熱器の温度は、四塩化チタン気化器と同程度の温度とし、当該混合ガスと四塩化チタンガスとを混合する際に四塩化チタンガスが凝縮しないようにする。

【0013】本発明者等は、四塩化チタンを火炎中にて加水分解し酸化チタンを製造する方法において、原料成分の混合ガスの燃焼により形成される火炎を還元性雰囲気にすることが、生成する酸化チタンのルチル含有率を高めるのに有利な効果をもつという知見を得た。この知見によれば、酸素/四塩化チタンのモル比を、

$$0.3 \leq \text{酸素} / \text{四塩化チタン} \leq 1.0$$

*方法において、四塩化チタン以外の金属ハロゲン化物を実質的に使用せず、かつ混合ガス中の四塩化チタン、水素および酸素のモル比を、式

$$0.3 \leq \text{酸素} / \text{四塩化チタン} \leq 1.0$$

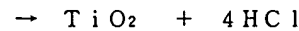
$$0.1 \leq \text{酸素} / \text{水素} \leq 0.2$$

に示す範囲とすることを特徴とする酸化チタンの製造方法である。

【0010】本発明で使用する四塩化チタン、水素および酸素は、不純物を含まない高純度のものを使用し、場合によっては、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスにて希釈して用いる。本発明においては、酸化チタン製造の原料として四塩化チタンを使用し、それ以外の金属ハロゲン化物を実質的に使用しないことが重要な特徴である。本発明の目的は、酸化チタンの製造方法において酸化チタンの結晶型、すなわち、ルチル/アナターゼ比を高くすることにあるが、結晶型制御のために添加剤を用いることは、酸化チタンの純度を低下させるので好ましくない。

【0011】酸化チタンの製造は、例えば、図1に示すような反応装置を使用して、以下の手順に従って行う。まず、常温で液体の四塩化チタンを所定のモル比となるような流量で気化器1に導入して蒸発させる。一方、所定のモル比となるような流量の水素、酸素、および場合によっては不活性ガスを混合し、加熱器2に導入して予熱する。気化した四塩化チタンと予熱した水素、酸素、および場合によっては不活性ガスを含む混合ガスとを予め混合し、この反応ガス混合物を燃焼バーナー4へ連続的に投入する。

【0012】混合ガスは火炎を形成して燃焼し、下記の反応式にしたがって、微粒子状の酸化チタンが生成する。



好ましくは、 $0.4 \leq \text{酸素} / \text{四塩化チタン} \leq 0.9$ に示す範囲となるように、また、酸素/水素のモル比を、

$$0.1 \leq \text{酸素} / \text{水素} \leq 0.2$$

好ましくは、 $0.12 \leq \text{酸素} / \text{水素} \leq 0.18$ に示す範囲となるように混合した後、該混合ガスを燃焼することにより、ルチル含有率85ないし90wt%の酸化チタンを合成することができる。

【0014】本発明において、燃焼する四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスは、該混合ガス中の各成分のモル比、すなわち、酸素/四塩化チタンおよび酸素/水素が同時に上記の範囲内にあることが重要である。一方のモル比が上記範囲外の場合、生成する酸化チタンのルチル含有率が85wt%以上になることはない。また、上記四塩化チタン、水素および酸素の各成分は、予め混合してから燃焼バーナーに供給して燃焼させることが必要であり、例えば該各成分を予混合することなく、各々別途に燃焼バーナーに供給し、拡散燃焼させた場合で

5

は、生成する酸化チタン粒子が $0.1\mu\text{m}$ 以上と大きく
なり、目的の微粒子が得られない。

【0015】ところで、本発明のように、燃焼させる混
合ガス中の酸素が四塩化チタンおよび水素に対して当量
比以下の条件では、四塩化チタンおよび水素が酸素に対
して過剰に供給され、過剰分の四塩化チタンおよび水素
が上記混合ガスの燃焼雰囲気周囲に充満し、該混合ガス
の燃焼の安定性を妨げる場合がある。従って、本発明
においては、燃焼バーナーが設置される反応器内に別途
空気を導入し、上記混合ガスの燃焼雰囲気周囲で該過
剰分の四塩化チタンおよび水素を空気中の酸素により燃
焼させるのが好ましい。その場合、酸化チタン粒子は、
前記四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスの燃焼で
生じた酸化チタンを核として、同様の高いルチル含有率
で粒成長する。なお、反応器内に空気を導入することにより、その流れにより、反応生成物を反応器内から迅速
に搬出することができる。

【0016】さらに、四塩化チタン、水素および酸素の
混合ガスの燃焼を継続的に行うには、該混合ガスの燃焼
が行われる燃焼バーナーの周囲を、別途可燃性ガスが燃
焼される補助バーナーで囲み、上記混合ガスの燃焼により
形成される火炎を補助炎で包むのが好適である。それ
により、燃焼バーナーに供給される四塩化チタン、水素
および酸素の混合ガスは、該補助炎により連続的に燃焼
が行われる。補助炎での可燃性ガスの燃焼は、上記のと
おり四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスの燃焼と
は独立して行われるものであり、該混合ガスの燃焼とは
区別される。補助バーナーへ投入する可燃性ガスは、水
素、一酸化炭素および炭化水素類など、燃焼によって火
炎を形成するようなガスであれば特に限定されない。な
お、補助バーナーへ投入する可燃性ガスが水素であって
も、前記混合ガスの燃焼による酸化チタンのルチル含有
率の増大効果には何等影響はない。

【0017】製造された酸化チタンには、当初、少量
(0.1 ないし 1.0%)の塩化物が付着しているが、
この付着塩化物は 300 ないし 500°C の熱処理にて除
去することができる。熱処理方法としては、真空熱処理
や、空気あるいは酸素雰囲気中での加熱処理、および、
スチーム処理などが適用できる。このような熱処理により、塩素濃度が 0.01% 以下の酸化チタンを得ること
ができる。

【0018】本明細書中におけるルチル/アナターゼの
混合物である酸化チタンのルチル含有率は、R. A. ス
パーおよびH. メイヤースが提案した算出式〔アナリ
ティカル ケミストリー (Anal. Chem.) 29, 760
(1957)〕にしたがって求めることができる。すなわ
ち、酸化チタンのX線回折測定を行い、ルチルの最強干

6

渉線(面指数 110)のピーク面積 $1r$ 、および、アナ
ターゼの最強干渉線(面指数 101)のピーク面積 $1a$
を求め、下記式

$$\text{ルチル含有率 (wt\%)} = 100 - 100 / (1 + 1.265 \times 1r / 1a)$$

により算出することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、既存の燃焼バーナーを
有する反応装置を使用して四塩化チタンを火炎中にて加
水分解することにより酸化チタンを製造する技術におい
て、四塩化チタン、水素および酸素を特定の範囲のモル
比で混合し、燃焼バーナーへ投入して燃焼させることに
より、生成する酸化チタンのルチル含有率を 85 ないし
 90wt\% とした微粒子状の酸化チタンを製造すること
ができる。得られた酸化チタンは、工業的には樹脂、塗
料、化粧品等の添加剤として、その優れた耐候性および
紫外線吸収力を発揮することができる。

【0020】

【実施例】本発明の効果を具体的に示すため、図1に示
す反応装置、および図2に示すバーナーを用いて酸化チ
タンの製造を実施した結果を以下に示す。本発明は、こ
こに示す実施例に限られるものではない。

【0021】＜実施例1＞四塩化チタンを流量 2.1kg/h
にて気化器1に導入して定常的に蒸発させ、加熱
器2にて予熱した水素 $0.64\text{Nm}^3/\text{h}$ 、酸素 0.1
 $0\text{Nm}^3/\text{h}$ および窒素 $1.7\text{Nm}^3/\text{h}$ の混合ガスと
混合した後、燃焼バーナー管7へ連続的に投入した。当
該反応ガス混合物は、補助バーナー管8に別途投入され
た水素 $1.0\text{Nm}^3/\text{h}$ が反応器3内にある空気との燃
焼反応で形成した補助炎によって連続的に燃焼した。こ
のときのモル比は、酸素/四塩化チタン $=0.40$ 、お
よび、酸素/水素 $=0.16$ であった。生成物は、排ガス
および反応器3へ別途導入した空気とともに冷却器5
に送られ、冷却された後、サイクロン6にてガス成分と
分離し回収した。回収量は 450g/h であった。捕集
した白色微粉末のX線回折はルチル/アナターゼの混
合酸化チタンのパターンを示し、ルチル含有率は 88wt\%
であった。また、平均1次粒子径は $0.06\mu\text{m}$ であ
った。得られた結果を表1に示した。

【0022】＜実施例2ないし4、比較例1, 2＞実施
例1において、酸化チタンの製造条件を各々表1に示す
ような条件に変更したこと以外は、実施例1と同様にし
て酸化チタンを製造した。得られた酸化チタンのルチル
含有率および平均1次粒子径を表1に示した。

【0023】

【表1】

表 1

No.	内 管 流 量				外 管 補助炎 H ₂ Nm ³ /h	モル比		ルチル 含有率 wt%	平 均 一 次 粒子径 μ m
	TiCl ₄	H ₂	O ₂	N ₂		O ₂	O ₂		
	kg/h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h		TiCl ₄	H ₂		
E 1	2.1	0.64	0.10	1.7	1.0	0.40	0.16	88	0.06
E 2	3.4	1.3	0.21	3.4	0.75	0.52	0.16	90	0.04
E 3	1.0	0.64	0.10	1.7	1.0	0.85	0.16	89	0.07
E 4	1.2	1.0	0.12	1.3	1.0	0.85	0.12	87	0.08
R 1	1.0	0.40	0.10	1.9	1.0	0.85	0.25	79	0.05
R 2	0.90	1.0	0.16	1.3	1.0	1.5	0.16	76	0.08

No. の E：実施例

R：比較例

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の製造方法を実施するための反応装置の代表的態様の概略図である。

【図 2】本発明の製造方法を実施するためのバーナーの代表的態様の概略図である。

【符号の説明】

- 1 四塩化チタンを気化するための気化器
- 2 水素および酸素の混合ガスの予熱を行う加熱器

3 反応器

30 4 バーナー（燃焼バーナーおよび補助バーナー）

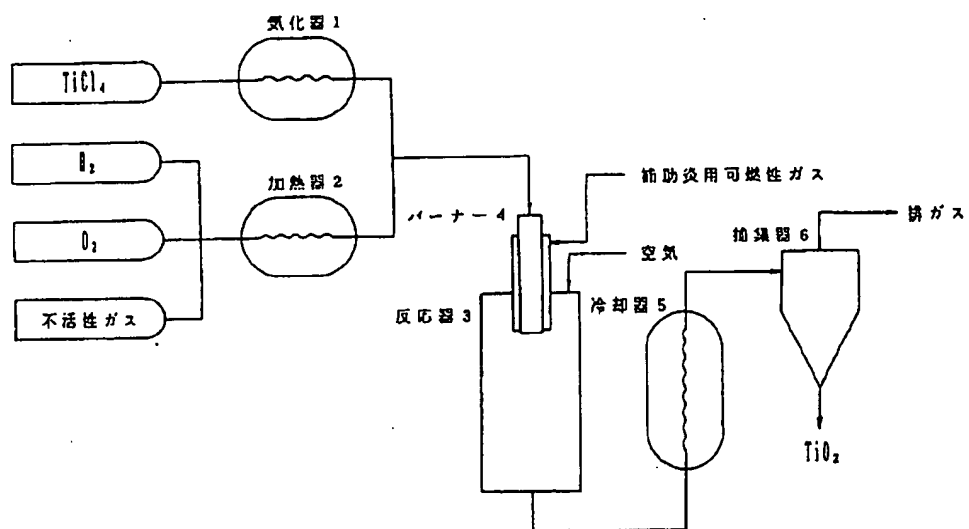
5 生成する酸化チタンを含む排ガスを冷却する冷却器

6 生成する酸化チタンを排ガス成分と分離し、回収する捕集器

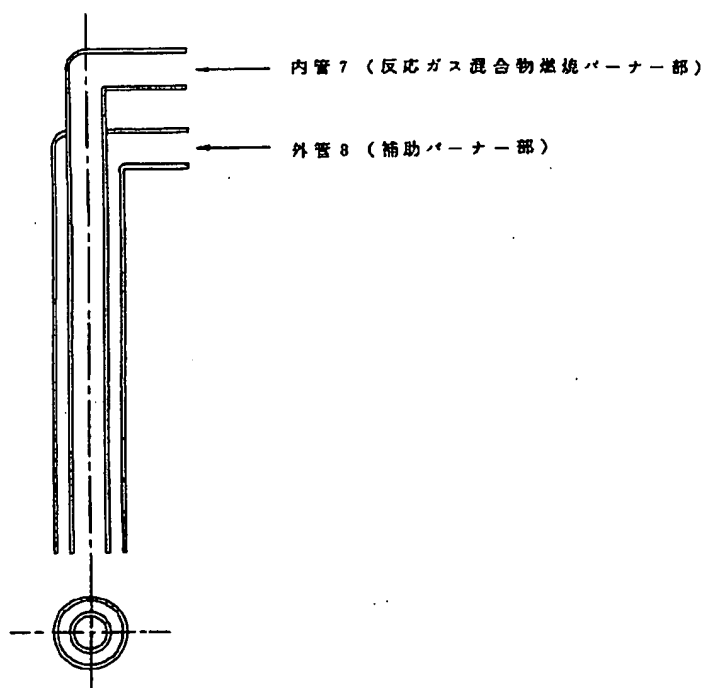
7 四塩化チタン、水素および酸素の混合ガスを投入する燃焼バーナー部

8 補助炎形成のための可燃性ガスを投入する補助バーナー部

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)1月19日

【公開番号】特開平6—340423

【公開日】平成6年(1994)12月13日

【年通号数】公開特許公報6—3405

【出願番号】特願平5—84948

【国際特許分類第6版】

C01G 23/07

【FI】

C01G 23/07

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭48—8688号公報に記載された製造法は、一つの管内に多数の管を配列した構造をもつ燃焼バーナーを使用し、これら多数の管に供給する金属化合物蒸気、可燃性ガス、酸素および不活性ガスの供給量を変えることによって、バーナーノズル口における反応ガスの流速分布を

一定にすること、生成物の装置内各部への付着を防止すること、および火炎温度を調節することを企図した方法であって、多数の管に供給する反応ガスの供給モル比として酸素／揮発性金属化合物＝0.21ないし0.42の条件例をいくつか挙げているものの、原料ガスである揮発性金属化合物として四塩化珪素を使用したシリカの製造に関する記述しかなく、原料ガスとして四塩化チタンを使用した酸化チタンの製造について具体的な条件の記述はない。従って、得られた酸化チタンのルチル含有率についても当然論及していない。さらに、シリカの製造における上記多数の管へ供給する酸素／水素の供給モル比として酸素／水素＝0.21ないし0.42の条件例を示すのみである。